

## ⑱ 公開特許公報 (A) 昭63-128002

⑤Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	④公開 昭和63年(1988)5月31日
C 08 F 2/00 2/38 C 08 G 63/16	MAD MCJ NMD	A-7224-4J A-2102-4J 7142-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑨発明の名称 重縮合性マクロモノマーの製造法

⑩特 願 昭61-272984

⑪出 願 昭61(1986)11月18日

⑫発明者 津田 隆	愛知県名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内
⑫発明者 児島 史郎	愛知県名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内
⑫発明者 安田 保太郎	愛知県名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内
⑫発明者 加藤 博之	愛知県名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内
⑬出願人 東亞合成化学工業株式会社	東京都港区西新橋1丁目14番1号

## 明細書

## 1. 発明の名称

重縮合性マクロモノマーの製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. アルキルエステル基を2個有する連鎖移動剤の存在下に、ラジカル重合性のビニル基を含有する单量体をラジカル重合させることを特徴とする重縮合性マクロモノマーの製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (1) 発明の目的

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、片末端に重縮合性の官能基を有するマクロモノマーの製造法に関するものであり、更に詳しくはジカルボン酸の共存下又は不存在下にジオール化合物と重縮合し得る重縮合性マクロモノマーの製造法に関するものである。

該重縮合性マクロモノマーを重合してなるグラフトポリマーは、それ自体でも或いは他のポリエスチル系樹脂との樹脂組成物としても、工業用の成型材料、フィルム、合成繊維、接着

剤或いは塗料等として有用である。

## 〔従来の技術及びその問題点〕

ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略称する)やポリブチレンテレフタレート(以下、PBTと略称する)で代表されるポリエスチルは、合成繊維として使用されている他、最近ではフィルムや成型材料としても広く使用されている。

成型材料の内、エンジニアリングプラスチックス(以下、エンプラと称す)は著しい成長を示している分野であるが、PBTやPETは結晶性エンプラとしての様々な望ましい性質、例えば優れた耐熱性、耐候性、機械的強度、耐油性及び耐薬品性等を具備しているため、PBTに関しては既に汎用のエンプラとしての使用実績があり、またPETに関しても今後エンプラ分野の一角に食い込むものと予想されている。

しかしながら、PBTやPETは成型収縮率の大きいことに由来する寸法安定性の悪さ、耐衝撃性、耐アルカリ性、塗装性及び接着性等に

問題が有り、特にPBTの場合には結晶化速度の低さから成型性が悪く成型条件のコントロールが難しいという問題が有った。

このために、PETに関しては、PET单独で成型材料として使用することは出来ず、ガラス繊維で強化した強化PETとしてのみ工業的に生産されている。PBTの場合にも、当初非強化グレードの需要が期待されていたにもかかわらずやはり寸法安定性や耐熱性に問題がある為、強化グレードが中心となっている。その結果、高織り成型機の摩耗や成型品強度の方向依存性が新たな問題となっている。

ポリエチレンにおける上記のような問題点を解決するための一つの手段として、他の樹脂とブレンドする方法が盛んに試みられている。例えば衝撃強度を改良するため各種のエラストマーをブレンドしたり、寸法安定性、成型性及び耐熱性等を改良する為、非晶性の樹脂をブレンドする例が、最近の特許公報において数多く提案されている。

末端を水酸基に変換したものをジオール化合物及びジカルボン酸と共に重結合する方法(ジャーナルオブポリマーサイエンスポリマー・ケミカルエディション(J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.), 15, P2109(1977))等がある。上記ブロック共重合によって得られるブロックポリマーはミクロ多相構造を有するため、単独重合体に無い優れた性質を具备している。

ミクロ多相構造を形成しうるマルセグメントタイプの共重合体としては、ブロックポリマーの他にグラフトポリマーが考えられ、該グラフトポリマーを得る方法としてPET繊維へのステレン(ジャーナルオブポリマーサイエンスポリマー・ケミカルエディション(J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.), 11, 2329(1973)、ポリマー(Polymer), 20, 465(1979))やビニルビリジン(京都大学日本化学纖維研究所講演集, 26, 13 (1969))その他のビニル重合性モノマーの放射線グラフト重合

しかしながら、従来提案されているブレンド法は、単にポリエチレンと他の樹脂とを公知の方法で機械的にブレンドする方法であり、このような方法では一部の限られた樹脂の組合せ、例えばポリカーボネート/PBT、ポリカーボネート/PET、PBT/エラストマー成いはPBT/PET等のブレンドにおいてしか実用的に有効な樹脂組成物は得られなかった。

一方、ブレンド以外のポリエチレンの改質手段として共重合による方法が知られており、同方法の内でも複数の異種ポリマー・セグメントを分子内に導入させるブロック共重合が特に注目されており、その具体例としては、ポリエーテルジオール又はポリエチレンジオールをPETやPBTとブロック共重合する方法、アニオン重合で合成したテレケリックなポリスチレンのリピングな末端から更にカブロラクトンを開環重合させる方法(Polymer Prepr.), 21(1), P51(1980))並びにカチオン重合で合成したポリスチレンの

が提案されている。しかしこれらの方法ではグラフト率が低く特殊な装置を必要とする上、纖維やフィルムの後処理による表面改質に主眼がおかれており、成形用樹脂の製造方法としては実用性が薄い。ブタジエンゴム等のラジカルを生成しやすい二重結合をもったポリマーに比べて、PET等のポリエチレン骨格は熱的にも化学的にも安定であるため、グラフト化反応は本質的に難しいといえる。

これに対し、片末端に重合性の官能基を有するマクロモノマーをグラフトポリマーの合成に用いる方法があり、該方法によれば構造が明確に規定されたグラフトポリマーが高いグラフト率で得られることが知られており、本発明者等も、片末端にジカルボキシル基又はジヒドロキシル基を有するステレン系マクロモノマーを用い、該マクロモノマーとジオール化合物とジカルボン酸とを直結合することにより、ポリスチレンセグメントとポリエチレンセグメントからなるグラフトポリマーを得ている。

上記マクロモノマーを用いるグラフトポリマーの製造方法は、前記したような長所を有しているため、ポリエスチルの改質手段としては大変興味深いものであるが、片末端にジカルボキシル基又はジヒドロキシル基を有するマクロモノマーを用いてグラフトポリマーを得る方法においては、次に示すような問題があった。

I) 該マクロモノマーを得るために使用することができる連鎖移動剤が、モノマーや有機溶剤に難溶するために、該連鎖移動剤の使用量が制限され、目的とする分子量のマクロモノマーが得られ難い。

II) 上記連鎖移動剤が水に易溶なため、水媒体中で行われるエマルジョン重合及び懸濁重合においては、該連鎖移動剤の大部分が媒体中に存在し、重合の制御に作用するものが過少となる結果、目的とする分子量のマクロモノマーが得られない。

III) マクロモノマーの直結合反応性が低いため、これをジオール化合物及びジカルボン酸と直結

して得られる直合体におけるグラフト率があまり高くない。

IV) グラフトポリマー中に、末反応の連鎖移動剤及び末反応のマクロモノマーがそれぞれ少量存在することがあるが、これらに含有されるカルボキシル基又はヒドロキシル基は、直結合或いは直結により得られた直合体の成形加工時に分子量低下を誘起する原因となる。

従って本発明においては、ミクロ多相構造を形成して、それ自体又はそれと他のポリエスチル系樹脂との組成物が、〔産業上の利用分野〕の項に述べたような用途に好適に使用されるグラフトポリマーの製造に用いられ、しかも上記I)～IV)に示した問題点が解決された直結合性マクロモノマーの製造法を提供することを技術的課題とする。

#### ② 発明の構成

##### 〔問題点を解決する為の手段〕

本発明者らは、上記の技術的課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成した。

即ち、本発明は、

アルキルエステル基を2個有する連鎖移動剤の存在下に、ラジカル重合性のビニル基を含有する単量体をラジカル重合させることを特徴とする直結合性マクロモノマーの製造法である。

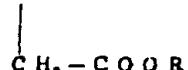
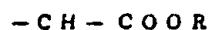
以下、本発明について更に詳細に説明する。  
〔直結合性マクロモノマー〕

一般に直結合性マクロモノマーとは、分子鎖の片末端に直結合しうる官能基を有する比較的低分子量の(数平均分子量で1000～20000)ポリマーを意味するが、本発明においてはこの末端官能基として、アルキルエステル基すなわち一般式  $R-O-C=O$  (式中Rはアルキル基である)で示される基に限定した直結合性マクロモノマーを提案するものである。即ち本発明ではマクロモノマーを製造する際に、エステル基を2個有する連鎖移動剤を使用することにより、末端ジエステル型のマクロモノマーを得るのである。

$$\begin{array}{c} O \\ || \\ R-O-C=O \end{array}$$

ち一般式  $R-O-C=O$  (式中Rはアルキル基である)で示される基に限定した直結合性マクロモノマーを提案するものである。即ち本発明ではマクロモノマーを製造する際に、エステル基を2個有する連鎖移動剤を使用することにより、末端ジエステル型のマクロモノマーを得るのである。

本発明における直結合性マクロモノマーの末端構造の一例としては、



を挙げることができる。ここでRは直鎖又は分岐したアルキル基を意味する。Rとしては炭素数10以下の直鎖アルキル基が好適に用いられる。

又、本発明における直結合性マクロモノマーの主骨格を成す直合体部分は、1種又は2種以上のビニル重合性単量体単位からなるものである。ビニル重合性単量体としては、酢酸ビニルの如き有機酸のビニルエステル、ステレン、ステレン誘導体及びビニルビリジン、ビニルナフタレンの如きビニル芳香族化合物、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリレイン、N-ビニルビロリドン及びN-ビニルカプロラクタムの如きN-ビニル化合物、無水マレイン

環の如き不飽和酸無水物並びにN-フェニルマレイミドの如きN-置換マレイミド等が挙げられる。好ましい単量体としては、ステレン、ステレン誘導体、アクリル酸エスチル、メタクリル酸エスチル、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルが挙げられ、より好ましい単量体としてはステレンが挙げられる。

本発明における直結合性マクロモノマーの平均分子量は直結合の反応性が損なわれない範囲であれば良く、好ましくは数平均分子量で1000～20,000であり、より好ましくは2000～15,000である。数平均分子量が1000未満の直結合性マクロモノマーを直結合に供した場合に得られるグラフトポリマーにおいて、該マクロモノマーに由来する物性が発現されないため好ましくなく、また20,000を超える直結合性マクロモノマーは直結合の反応性が低いため、反応系の相分離を起こし易くなる等の不都合を生じるので好ましくない。

なお、本発明において上記直結合性マクロモ

を持つ理由で、メルカブタン化合物が適当であり、その例としてはメルカブトマロン酸ジアルキル、テオリンゴ酸ジアルキル及びメルカブトフタル酸ジアルキル等が挙げられる。

上記メルカブタン化合物のアルキルエスチル基におけるアルキル基としては、炭素数10以下のアルキル基が好ましく、その具体例としてはメチル基、エナル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基及びデシル基が挙げられる。より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基であり、特に好ましくはメチル基である。アルキル基の炭素数が10を越えると、高沸点のアルコール成分が得られたマクロモノマーを直結合して製造されるグラフトポリマー中に残存する為好ましくない。

直合は從来公知のラジカル直合開始剤の存在下成りは非存在下に、上記連鎖移動剤の使用量も含めて、常法に従って溶液直合法・パルク直合法・けん滴直合法・エマルジョン直合法のい

ノマーの数平均分子量は、グルバーミエーションクロマトグラフィー(以下G P Cといふ)によるポリステレン換算分子量であり、測定条件は次のとおりである。

装置：高速液体クロマトグラフィー(例えば東洋電機工業製商品名HLC-802UR)

カラム：ポリステレンのゲル(例えば東洋電機工業製商品名G4000H8及びG3000H8)

溶出浴媒：テトラヒドロフラン

流出速度：1.0 ml/min

カラム温度：40°C

検出器：R I 検出器

本発明の直結合性マクロモノマーの製造は、前記したビニル直合性単量体をアルキルエスチル基を2個有する連鎖移動剤の存在下でラジカル直合させる方法によって行なうことができる。上記ラジカル直合において使用することができる連鎖移動剤としては、適當な連鎖移動定数

ずれかの方法によって行なえば良い。

以下に参考例、実施例及び比較例を挙げ本発明を更に具体的に説明する。なお各例に記載の量はすべて重量%を意味し、部は重量部を意味する。

#### 参考例1 テオリンゴ酸ジメチルエスチルの合成

滴下ロート、温湿度計、窒素吹込管及び搅拌棒を備えた单蒸溜装置の釜に、テオリンゴ酸5.0部、2-トルエンスルホン酸5部及びメタノール5.0部を入れた後、窒素雰囲気下で搅拌しながら加熱した。釜温度を80～90°Cに維持しながら滴下ロートよりメタノール100部を5時間かけて滴下し、生成した水及び過剰のメタノールをゆっくり留出させて反応させた。ガスクロマトグラフィーによって反応が終了したことを確認した後、真空蒸留を行った。1.7 mmHg で留出温度74～75°Cの留分を4.7部(収率80%)を得た。

I R、元素分析、N M Rにより、生成物がテオリンゴ酸ジメチルエスチルであることを確認した。

#### 実施例1 末端ジエスチル型ステレン系マクロモ

## ノマーの製造

攪拌器、連続冷却器、筒下ロート及び温度計を備えつけたガラスフラスコに、ステレン333部及びオーリング酸ジメチルエステル267部を仕込み、筒下ロートにステレン667部及びオーリング酸ジメチルエステル1246部を入れた。フラスコを加熱昇温して反応液を連続させた。ここへ筒下ロートから混合液を4時間かけて筒下した。その後オーリング酸ジメチルエステル267部を3時間かけて分割仕込みした。分割間隔は15分とした。分割仕込み終了後更に2時間熟成した。ステレンの重合転化率は95.5%であった。その後反応系を減圧し残存モノマーを除去した。この間の反応速度は、初期の連続温度146℃から徐々に上昇し、160℃に達した時点で一定に保った。溶融状態の生成物は均一・透明で固りもなかった。このものをフラスコから取り出し、冷却後固形状の片末端ジカルボン酸型ステレン系マクロモノマー961部を得た。GPCによって求めた平均分子量は、 $M_n = 9,590$   $M_w = 21,700$

反応の連鎖移動剤に起因すると思われる。このものをフラスコから取り出し、冷却後固形状の片末端ジカルボン酸型ステレン系マクロモノマー941部を得た。GPCによって求めた平均分子量は、 $M_n = 12,100$   $M_w = 35,300$  であった。

## 比較例2 末端ジヒドロキシ型ステレン系マクロモノマーの製造

攪拌器、連続冷却器、筒下ロート及び温度計を取りつけたガラス製フラスコに、ステレン333部及びオグリセリン162部を仕込み、筒下ロートにステレン667部を入れた。フラスコを加熱昇温して反応液を連続させた。ここへ筒下ロートの浴液を4時間かけて筒下し、またオグリセリンを反応開始より4時間後までに7.56部、4時間後から7時間後までに1.62部反応系に分割仕込みした。分割仕込みの間隔は15分とした。分割仕込み終了後更に2時間熟成した。ステレンの重合転化率は96.3%であった。その後反応系を減圧し残存モノマーを除去した。この間の反応速度は初期の連続温度146℃から徐々に上昇し、

であった。

## 比較例1 末端ジカルボン酸型ステレン系マクロモノマーの製造

攪拌器、連続冷却器、筒下ロート2本及び温度計を取りつけたガラスフラスコに、ステレン333部及びオーリング酸226部を仕込み、一方の筒下ロート(筒下ロートAとする)にステレン667部を入れ、もう一方の筒下ロート(筒下ロートBとする)にオーリング酸1274部、蒸溜水70部の混合液を入れた。フラスコを加熱昇温して反応液を連続させた。ここへ筒下ロートAを4時間、筒下ロートBを8時間かけて筒下した。筒下終了後1時間熟成し、その後反応系を減圧して残存モノマーと残存水を除去した。熟成終了時点でのステレンの重合転化率は94.2%であった。この間の反応速度は初期の連続温度135℃から徐々に上昇し、170℃に達した時点で以後一定に保った。また、オーリング酸水溶液の筒下中は、留出する水を分離・除去しながら反応を進めた。溶融状態の生成物はわずかに白濁しており、これは未

160℃に達した時点で一定に保った。溶融状態の生成物はわずかに白濁しており、これは未反応の連鎖移動剤に起因すると思われる。このものをフラスコから取り出し、冷却後固形状の片末端ジヒドロキシ型ステレン系マクロモノマー958部を得た。GPCによって求めた平均分子量は、 $M_n = 12,600$   $M_w = 31,600$  であった。

実施例1、比較例1及び比較例2において製造した重結合性マクロモノマーの平均分子量の実測値と理論値を表-1にまとめて示した。ここで該マクロモノマーの分子量の理論値とは、計算式(ステレンのモル数/連鎖移動剤のモル数)×ステレンの分子量によって求められる値である。本発明の重結合性マクロモノマーでは実測値と理論値がよく一致しており、反応後溶融液の透明性も良好である。従って残存連鎖移動剤がほとんどないと推定される。

表 - 1

	実施例1	比較例1	比較例2
平均分子量			
Mn (理論値)	9550	9420	9630
Mn (実測値)	9590	12100	12600
Mw (実測値)	21700	35300	31600
Mw/Mn (実測値)	2.26	2.92	2.51
得られたマクロモノマーの外観	透明	微有り	無有り

### 参考例2 PBT-ポリスチレングラフトポリマーの製造 [I]

搅拌機、逐流冷却器、温度計及び窒素ガス吹き込み口を備えたセパラブルフラスコに、テレフタル酸ジメチルエステル8.82部、1-4ブタンジオール8.18部、実施例1で製造した末端ジエステル型スチレン系マクロモノマー5.0部及びテトラブチルチタネート0.1部を仕込み、窒素気流下

を使用すること以外は、実施例2と全く同様にしてグラフトポリマーを製造した。トルエンによる抽出率は13.4%であった。

### 比較参考例2 PBT-ポリスチレングラフトポリマーの製造 [I]

直結合性マクロモノマーとして比較例2で製造した末端ジヒドロキシ型スチレンマクロモノマーを使用すること以外は、実施例2と全く同様にしてグラフトポリマーを製造した。トルエンによる抽出率は18.5%であった。

グラフトポリマーのトルエンによる抽出率及び直結合反応に仕込んだ直結合性マクロモノマーのうち、トルエンによって抽出されたマクロモノマー以外は全て、グラフトポリマー化したものと仮定して抽出率から計算したグラフト率を、表-2にまとめて示した。表-2からわかるように、本発明によって得られる末端ジエステル型の直結合性マクロモノマーを用いて製造したグラフトポリマーは、他のマクロモノマーを使用した場合に比べてグラフト率が高く、高純度であることがわか

る。加熱昇温して還流させ留出するメタノールを除去しながらエストル交換反応させた。この間反応温度は150℃から220℃まで上昇した。その後反応系を徐々に減圧して1,4-ブタンジオールを留出させながら約30分かけて内圧を5mmHg以下とした。反応液を270℃に昇温し、1,4-ブタンジオール留出下で3時間直結合・高分子化した。反応中系内は15mmHg以下に保った。反応後窒素を導入して常圧にもどし、生成したグラフトポリマーの高粘度液を取り出した。

冷却・固化後粉碎後、20メッシュのふるいにかけて、ふるいをバスした粉体につきトルエンで20時間ソックスレー抽出した。抽出残渣の重量減少から求めた抽出率は5.8%であった。抽出された成分は未反応の末端ジエステル型スチレン系マクロモノマーであった。

### 比較参考例1 PBT-ポリスチレングラフトポリマーの製造 [II]

直結合性マクロモノマーとして比較例1で製造した末端ジカルボン酸型スチレンマクロモノマー

を

表 - 2

	(参考) 参考例2	(参考) 比較例1	(参考) 比較例2
トルエンによる 抽出率 (%)	5.8	13.4	18.3
グラフト率 (%)	82.6	59.8	45.1

### ④ 発明の効果

実施例1及び比較例1、比較例2の結果からも明らかのように、本発明によれば高純度の直結合性マクロモノマーを容易に製造でき、該マクロモノマーの平均分子量のコントロールも容易である。このマクロモノマーをジカルボン酸及びジオールと直結合すれば、グラフトポリマーが容易に得られ、該グラフトポリマーは実施例2と比較参考例1又は比較参考例2との対比からわかるように純度が高い。これは①) 本発

明において使用した連鎖移動剤がモノマーや有機溶剤に簡単に溶解し、直合反応中に析出してこないこと、及びⅡ) 本発明によって得られた重結合性マクロモノマーの末端ジエステル基が容易にエステル交換反応すること、によると考えられる。

また本発明によって得られた重結合性マクロモノマーを直結合して製造されたグラフトポリマーは、カルボキシル基やヒドロキシル基等の、成形加工時に分子量低下を招いて成形品の物性を低下させる不純物を含まないため、実用的にも好ましい。

特許出願人

東亞合成化学工業株式会社